

10/533238

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/13691

27.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-318418  
[ST. 10/C]: [JP2002-318418]

RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

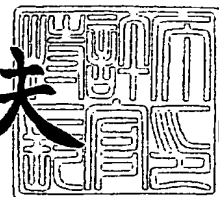
出 願 人  
Applicant(s): 触媒化成工業株式会社  
富士通株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3098393

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2002-67  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町 13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内

【氏名】 中島 昭

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町 13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内

【氏名】 江上 美紀

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町 13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内

【氏名】 小松 通郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

【氏名】 中田 義弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

【氏名】 矢野 映

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

【氏名】 鈴木 克己

【特許出願人】

【識別番号】 000190024

【氏名又は名称】 触媒化成工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005223

【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094341

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 政久

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012933

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

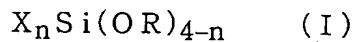
【書類名】 明細書

【発明の名称】 低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法および該方法より得られる低誘電率非晶質シリカ系被膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高い膜強度を有し、疎水性に優れた平滑な低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成する方法であって、

(a) テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および下記一般式 (I) で示されるアルコキシシラン (AS) をテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAOH) の存在下で加水分解して得られるケイ素化合物を含む液状組成物を調製する工程、



(式中、X は水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、R は水素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、n は 0 ～ 3 の整数である。)

(b) 該液状組成物を基板上に塗布する工程、

(c) 該基板を 80 ～ 350℃ の温度で加熱処理する工程、および

(d) 該基板を 350 ～ 450℃ の温度で焼成処理する工程

を含むことを特徴とする低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 2】 高い膜強度を有し、疎水性に優れた平滑な低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成する方法であって、

(a) テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) をテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の存在下で加水分解または部分加水分解した後、上記一般式 (I) で示されるアルコキシシラン (AS) またはその加水分解物もしくは部分加水分解物と混合し、さらに必要に応じてこれらの一部または全部を加水分解して得られるケイ素化合物を含む液状組成物を調製する工程、

(b) 該液状組成物を基板上に塗布する工程、

(c) 該基板を 80 ～ 350℃ の温度で加熱処理する工程、および

(d) 該基板を 350 ～ 450℃ の温度で焼成処理する工程

を含むことを特徴とする低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 3】 前記調整工程(a)で使用されるテトラアルキルオルソシリケート (TAOS) が、テトラエチルオルソシリケート (TEOS)、テトラメチルオルソシリケート (TMOS) またはその混合物であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 4】 前記調整工程(a)で使用されるアルコキシシラン (AS) が、メチルトリメトキシシラン (MTMS)、メチルトリエトキシシラン (MTES) またはその混合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 5】 前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) が、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド (TPAOH)、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド (TBAOH) またはその混合物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 6】 前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) 中に含まれる、ナトリウム (Na)、カリウム (K) などのアルカリ金属元素の化合物からなる不純物の含有量が、それぞれ元素基準で 50 重量 p p b 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 7】 前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) 中に含まれる、臭素 (Br)、塩素 (Cl) などのハロゲン族元素の化合物からなる不純物の含有量が、それぞれ元素基準で 1 重量 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 8】 前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルオルソシリケート (TAOS) と前記アルコキシシラン (AS) のモル比 (TAOS/A S) が、 $\text{SiO}_2$ 換算基準で 6/4～2/8 の範囲にあることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 9】 前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルアンモニウム

ハイドロオキサイド (TAAOH) とシリカ系被膜形成成分 (TAOS+AS) のモル比 (TAAOH/(TAOS+AS)) が、 $\text{SiO}_2$ 換算基準で  $1/10 \sim 7/10$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 10】 前記塗布工程(b)における操作をスピコート法にて行うことを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 11】 前記加熱処理工程(c)における操作を 1～10 分間、窒素雰囲気下または空気雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 12】 前記焼成処理工程(d)における操作を 5～90 分間、窒素ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法。

【請求項 13】 請求項 1～12 に記載の方法を用いて得られる被膜が、2.5以下の比誘電率と6.0 GPa以上のヤング弾性率 (Young's Modulus) からなる膜強度を有することを特徴とする低誘電率非晶質シリカ系被膜。

【請求項 14】 前記被膜は、該被膜中に含まれる細孔の平均細孔径が 3 nm以下で、しかも 2 nm以下のミクロポア (Micropores) の細孔容積含有率が 70%以上であることを特徴とする請求項 13 に記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜。

【請求項 15】 前記被膜が、該被膜の表面粗さ (Rms) が 1 nm以下である平滑な表面を有することを特徴とする請求項 13～14 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜。

【請求項 16】 前記被膜が、MFI 結晶構造などのX線回折ピークを有しない非晶質のシリカ系被膜であることを特徴とする請求項 13～15 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜。

【請求項 17】 前記被膜が、半導体基板上に形成された層間絶縁膜であることを特徴とする請求項 13～16 のいずれかに記載の低誘電率非晶質シリカ系被膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の技術分野】

本発明は、比誘電率 (Dielectric Constant) が 2.5 以下と小さく、しかも高い膜強度と疎水性に優れた平滑な低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成する方法および該方法より得られる低誘電率非晶質シリカ系被膜に関する。

## 【0002】

## 【発明の技術的背景】

近年における半導体装置の高集積化に伴い、多層配線を有する 0.25 ミクロンルール以下の半導体装置においては、金属配線間隔が狭くなるため、静電誘導による金属配線のインピーダンスが増大し、応答速度の遅れや消費電力の増大などが懸念されている。このため、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間に設けられる層間絶縁膜の誘電率をできるだけ小さくすることが必要とされている。

上記のような目的で設けられる層間絶縁膜は、一般に CVD 法 (Chemical Vapor Deposition Method) などの気相成長法やスピンコート法などの塗布法を用いて半導体基板上に形成されている。

しかしながら、CVD 法の最新技術を用いて得られるシリカ系被膜 (特許文献 1 などに記載) では、比誘電率が 3 以下のものが得られるものの、2.5 前後の比誘電率を有する被膜を形成することが限界であると言われており、また従来の塗布法の場合と同様、比誘電率の低下に伴って被膜の膜強度も低下するという欠点がある。また、ポリアリール樹脂、フッ素添加ポリイミド樹脂やフッ素樹脂などの CVD 被膜、あるいはこれらの塗布液を用いて形成される被膜では、比誘電率が 2 前後となるが、基板表面との密着性が悪く、また微細加工に用いるレジスト材料との密着性も悪く、さらには耐薬品性や耐酸素プラズマ性に劣るなどの問題がある。

また、従来から広く用いられているアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの部分加水分解物またはこれらの加水分解物を含むシリカ系被膜形成用塗布液を用いて得られる被膜では、比誘電率が 3 以下のものが得られるものの、

2.5以下の比誘電率を達成することは困難であり、しかも被塗布面との密着性が悪いなどの問題がある。

【0003】

本願発明者らは、これらの問題を解決するため鋭意研究を行ったところ、a) アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物とシリカ微粒子との反応物であるポリシロキサンを含む低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液（特許文献2などに記載）、b) アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物と、500℃以下の温度で分解または揮散する易分解性樹脂とを含む低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液（特許文献3などに記載）、c) アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物とシリカ微粒子との反応物であるポリシロキサンと、500℃以下の温度で分解または揮散する易分解性樹脂とを含む低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液（特許文献4などに記載）、d) アルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物と有機テンプレート材を含む低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液（特許文献5などに記載）などを用いれば、比誘電率が3以下と小さく、しかも被塗布面との密着性、被膜強度、耐アルカリ性などの耐薬品性や耐クラック性および被膜表面の平滑性に優れ、さらには耐酸素プラズマ性やエッチング加工性などのプロセス適合性にも優れた被膜を形成できることを見出した。

しかし、本発明者らは、これらの塗布液と従来公知の被膜形成法（スピンコート法やその他の塗布法）を用いて種々の半導体基板上に低誘電率シリカ系被膜を形成する試験を繰り返し行ったところ、前記の特性を有する被膜は得られるものの、2.5以下の比誘電率を有する被膜を形成しようとするとも被膜強度が低下し、昨今の半導体製造業界から要望のある6.0 GPa（ギガパスカル）以上のヤング弾性率（Young's Modulus）を有するものを安定的に得ることは難しいことを見出した。

【0004】

一方、米国カルフォルニア大学より、高い被膜強度を有する低誘電率被膜を得ることを目的として、エチルアルコールに溶解されたテトラエチルオルソシリケ



ート (TEOS) をテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド (TPAOH) の存在下で加水分解させて得られたゼオライト微粒子から比較的粒径の大きい粒子を分離・除去した懸濁液を用いて半導体基板上にゼオライト被膜 (MFI 結晶構造を有するシリカゼオライト被膜) を形成する方法が提案されている。しかし、この方法から得られるゼオライト被膜は、16~18 GPa のヤング弾性率を有しているものの、吸湿性が高いため空気中の水分を吸着して比誘電率が急激に増加 (例えば、比誘電率が 2.3 から 3.9 に増加) して実用に耐えなくなってしまうという問題がある。そこで、このようにして得られたゼオライト被膜にシラン処理 (Silylation) を施してその表面を疎水化し、この被膜の比誘電率を 2.1~2.3 に保つ方法などが提案されている。(非特許文献 1 および特許文献 6 などに記載。)

しかしながら、このようなシラン処理 (CVD 法による処理) を施すためには、設備投資のほかに煩雑な操作を必要とするため、かなりのコスト高となってしまうという欠点がある。また、得られるゼオライト被膜の表面が、該被膜中に含まれるゼオライト微粒子の大きさが 20 nm 前後と大きいため、かなり粗くなり、その表面を平滑にするために研磨操作などの手段が必要とされている。さらに、疎水化処理されたゼオライト被膜は、その表面しか疎水化されないため、該被膜にレジスト塗布やエッチング処理などの微細加工を施して配線パターンやスルーホールなどを形成すると、疎水化されていない部分が露出してその部分から水分を吸着し、結果として被膜の比誘電率を悪化 (すなわち、比誘電率の増加) させてしまうなどの問題が生じる場合がある。

#### 【0005】

そこで、本願発明者らは、上記のような問題を解決することを目的として鋭意研究を続けたところ、以下に示すような新規な組成と性状からなる被膜形成用塗布液を調製し、これを基板上に塗布した後、一定の条件下でこの基板に加熱処理と焼成処理を順々に施して非晶質のシリカ系被膜を形成すればよいことを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

##### 【特許文献 1】

特開 2000-349083 号公報

【特許文献 2】

特開平 9-315812 号公報

【特許文献 3】

国際出願公開 W0 00/18847 公報

【特許文献 4】

国際出願公開 W000/12640 公報

【特許文献 5】

特開 2002-30249 号公報

【特許文献 6】

米国特許出願公開公報 US 2000/0060364 A1

【非特許文献 1】

Advanced Material 2001, 13, No.19, October 2, Page 1453-1466

【0007】

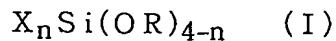
【発明の目的】

本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであって、比誘電率が 2.5 以下と小さく、さらに被膜強度を表わすヤング弾性率が 6.0 GPa 以上である特性を備え、しかも疎水性に優れた平滑な低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成する方法および該方法より得られる低誘電率非晶質シリカ系被膜を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】

本発明による第一の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法は、  
高い膜強度を有し、疎水性に優れた平滑な低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成する方法であって、  
(a) テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および下記一般式 (I) で示されるアルコキシシラン (AS) をテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシサイド (TAOH) の存在下で加水分解して得られるケイ素化合物を含む液状組成物を調製する工程、



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、Rは水素原子、または炭素数1～8のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、nは0～3の整数である。)

- (b)該液状組成物を基板上に塗布する工程、
  - (c)該基板を80～350℃の温度で加熱処理する工程、および
  - (d)該基板を350～450℃の温度で焼成処理する工程
- を含むことを特徴としている。

#### 【0009】

また、本発明による第二の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法は、高い膜強度を有し、疎水性に優れた平坦な低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成する方法であって、

- (a)テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) をテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の存在下で加水分解または部分加水分解した後、上記一般式(I)で示されるアルコキシシラン (AS) またはその加水分解物もしくは部分加水分解物と混合し、さらに必要に応じてこれらの一部または全部を加水分解して得られるケイ素化合物を含む液状組成物を調製する工程、
  - (b)該液状組成物を基板上に塗布する工程、
  - (c)該基板を80～350℃の温度で加熱処理する工程、および
  - (d)該基板を350～450℃の温度で焼成処理する工程
- を含むことを特徴としている。

#### 【0010】

これらの非晶質シリカ系被膜の形成方法において、前記調製工程(a)で 사용되는テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) は、テトラエチルオルソシリケート (TEOS)、テトラメチルオルソシリケート (TMOS) またはその混合物であることが好ましい。

また、前記調製工程(a)で 사용되는アルコキシシランは、メチルトリメトキシシラン (MTMS)、メチルトリエトキシシラン (MTES) またはその混合物である

ことが好ましい。

前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド(TAAOH)は、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド(TPAOH)、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド(TBAOH)またはその混合物であることが好ましい。ここで、前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド(TAAOH)中に含まれる、ナトリウム(Na)、カリウム(K)などのアルカリ金属元素の化合物からなる不純物の含有量は、それぞれ元素基準で50重量ppb以下であることが好ましい。さらに、前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド(TAAOH)中に含まれる、臭素(Br)、塩素(Cl)などのハロゲン族元素の化合物からなる不純物の含有量は、それぞれ元素基準で1重量ppm以下であることが好ましい。

#### 【0011】

本発明方法において、前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルオルソシリケート(TAOS)と前記アルコキシシラン(AS)のモル比(TAOS/AS)は、SiO<sub>2</sub>換算基準で6/4～2/8の範囲にあることが好ましい。

さらに、前記調製工程(a)で使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド(TAAOH)とシリカ系被膜形成成分(TAOS+AS)のモル比(TAAOH/(TAOS+AS))は、SiO<sub>2</sub>換算基準で1/10～7/10の範囲にあることが好ましい。

また、前記塗布工程(b)、前記加熱処理工程(c)および前記焼成処理工程(d)の各操作は、以下の方法を用いて行うことが好ましい。

- (i) 前記塗布工程(b)の操作をスピコート法で行う。
- (ii) 前記加熱処理工程(c)の操作を1～10分間、窒素ガス雰囲気下または空気雰囲気下で行う。
- (iii) 前記焼成処理工程(d)の操作を10～90分間、窒素雰囲気下で行う。

#### 【0012】

一方、本発明による低誘電率非晶質シリカ系被膜は、上記の被膜形成方法より得られる被膜で、2.5以下の比誘電率と6.0 GPa以上のヤング弾性率(Young's Modulus)からなる被膜強度を有することを特徴としている。さらに、前記

被膜は、MFI 結晶構造などの X 線回折ピークを有しない非晶質のシリカ系被膜であることを特徴としている。

また、前記被膜は、該被膜中に含まれる細孔の平均細孔径が 3 nm 以下で、しかも 2 nm 以下のミクロポア (Micropores) の細孔容積含有率が 70% 以上であることが好ましい。

これに加えて、前記被膜は、該被膜の表面粗さ (Rms) が 1 nm 以下である平滑な表面を有していることが好ましい。ここで、この表面粗さは、原子間力顕微鏡 AFM にて測定された値の二乗平均粗さである。

さらに、前記被膜の好ましき用途としては、半導体基板上に形成される層間絶縁膜などがある。

#### 【0013】

##### 【発明の具体的説明】

以下、本発明の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法および該方法より得られる低誘電率非晶質シリカ系被膜について具体的に説明する。

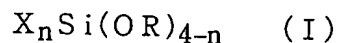
##### [低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法]

##### (a) 塗布液の調製工程

#### 【0014】

##### 塗布液 A

本発明による第一の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法においては、被膜形成用塗布液として、テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および下記一般式 (I) で示されるアルコキシシラン (AS) をテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の存在下で加水分解して得られるケイ素化合物を含む液状組成物が使用される。



(式中、X は水素原子、フッ素原子、または炭素数 1～8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、R は水素原子、または炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、n は 0～3 の整数である。)

ここで、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) としては、テトラメチ

ルオルソシリケート、テトラエチルオルソシリケート、テトラプロピルオルソシリケート、テトライソプロピルオルソシリケート、テトラブチルオルソシリケートなどが挙げられる。この中でも、テトラエチルオルソシリケート (TEOS)、テトラメチルオルソシリケート (TMOS) またはその混合物を使用することが好ましい。

#### 【0015】

また、前記アルコキシシラン (AS) としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。この中でも、メチルトリメトキシシラン (MTMS)、メチルトリエトキシシラン (MTES) またはその混合物を使用することが好ましい。

さらに、前記テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラ*n*-オクチルアンモニウムハイドロオキシド、*n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハイドロオキシド、*n*-オクタデシルトリメチルアンモニウムハイドロオキシドなどが挙げられる。この中でも、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド (TPAOH)、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド (TBAOH) またはその混合物を使用することが好ましい。

#### 【0016】

通常、一般的な用途のために市販されているテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) 中には、不純物としてナトリウム (Na)、カリウム (K) などのアルカリ金属元素の化合物、および臭素 (Br)、塩素 (Cl) などのハロゲン族元素の化合物がそれぞれ元素基準で数 100 重量 ppm～数重量%のレベルで含有されていることが知られている。

しかし、ナトリウム (Na) やカリウム (K) などのアルカリ金属元素の化合物からなる不純物がそれぞれ元素基準で 50 重量 ppb より多く含まれると、半導体基板を構成するトランジスタ部分へ拡散し、トランジスタの劣化を引き起こすことがある。また、臭素 (Br) や塩素 (Cl) などのハロゲン元素の化合物からなる不純物がそれぞれ元素基準で 1 重量 ppm より多く含まれると、半導体基板を構成するアルミニウム配線や銅配線などが腐食して、致命的な損傷を与えることがある。

さらに、本発明者らは、これらのアルカリ金属元素化合物の不純物が 50 重量 ppb より多く含まれると、テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および前記一般式 (I) で示されるアルコキシシラン (AS) をテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の存在下で加水分解する際に、この不純物が触媒として作用し、結果として得られるケイ素化合物がゼオライト状の結晶性シリカとなることを見出した。その結果、基板上に形成されるシリカ系被膜がゼオライト結晶質となるため、その被膜表面が凹凸となり、平滑な表面が得られないことが分かった。

#### 【0017】

したがって、上記のような性状を有する市販のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) を使用する場合には、その中に含まれる前記不純物をあらかじめ上記レベルまで取り除いておく必要がある。すなわち、本発明方法で使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) は、市販のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシドを陽イオン交換樹脂処理工程および陰イオン交換樹脂処理工程に供することにより、その中に含まれるナトリウム (Na)、カリウム (K) などのアルカリ金属元素の化合物および臭素 (Br)、塩素 (Cl) などのハロゲン族元素の化合物からなる不純物を実質的に除去し

て高純度化することが好ましい。

本発明において使用される、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) と前記アルコキシシランのモル比 (TAOS/AS) は、 $\text{SiO}_2$ 換算基準で  $6/4 \sim 2/8$ 、好ましくは  $5/5 \sim 3/7$  の範囲にあることが望ましい。ここで、前記モル比 (TAOS/AS) が  $6/4$  を超えると、得られるシリカ系被膜の疎水性が悪くなる。また、当該モル比が  $2/8$  未満であると、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) によるテンプレート効果が小さくなるので、被膜中に形成される細孔 (細孔容積) が少なくなり、2.5 以下の比誘電率を有するシリカ系被膜を得ることが難しくなる。

#### 【0018】

さらに、本発明方法で使用される、前記テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) とシリカ系被膜形成成分 (TAOS+AS) のモル比 (TAAOH/(TAOS+AS)) は、 $\text{SiO}_2$ 換算基準で  $1/10 \sim 7/10$ 、好ましくは  $1/10 \sim 6/10$  の範囲にあることが望ましい。ここで、前記モル比 (TAAOH/(TAOS+AS)) が  $1/10$  未満であると、テンプレート材としての機能が弱いため、被膜中に形成される細孔 (細孔容積) が少なくなり、2.5 以下の比誘電率を有するシリカ系被膜を得ることが難しくなる。また、当該モル比が  $7/10$  を超えると、テンプレート材としての機能が強いので、被膜中に形成される細孔 (細孔容積) が多くなり、6.0 GPa以上のヤング弾性率からなる膜強度のシリカ系被膜を得ることが難しくなる。さらに、半導体基板上にシリカ系被膜を形成した場合、該被膜中に一部、残存して、半導体としての機能に悪影響を及ぼす可能性もある。

#### 【0019】

次に、前記液状組成物、すなわち本発明方法で使用される被膜形成用塗布液 (塗布液A) の調製方法を述べれば、以下のとおりである。

本発明方法で使用される被膜形成用塗布液 (塗布液A) は、

(i) テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および上記一般式 (I) で示されるアルコキシシラン (AS) を有機溶媒と混合した後、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$  の温度でこれらの成分が十分に混合するまで  $100 \sim 200 \text{ rpm}$  の速度で攪拌し、

(ii) 次に、攪拌下にある該混合溶液中にテトラアルキルアンモニウムハイドロ



オキサイド (TAAOH) の水溶液を 5～20 分かけて滴下した後、さらに 10～30℃の温度で 30～90 分間、100～200 rpm の速度で攪拌し、

(iii) 次いで、30～80℃の温度に加熱した後、この温度に保ちながら 1～72 時間、100～200 rpm の速度で攪拌することにより、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および前記アルコキシシラン (AS) の加水分解物であるケイ素化合物を含む液状組成物として調製することができる。この場合、上記に示す滴下方法 (すなわち、前記 (i) で調製された TAOS、AS および有機溶媒からなる混合溶液中に前記 (ii) の TAAOH の水溶液を滴下する方法) に代えて、前記 (i) で調製されたテトラアルキルオルソシリケート (TAOS)、アルコキシシラン (AS) および有機溶媒からなる混合溶液を、上記と同様な条件下 (温度 10～30℃、攪拌速度 100～200 rpm) で、前記 (ii) のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド (TAAOH) の水溶液中に 30～90 分かけてゆっくりと滴下してもよい。(すなわち、これらの方法は、本発明で使用される被膜形成用塗布液の第一の調製方法である。)

#### 【0020】

ここで、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS)、前記アルコキシシラン (AS) および前記テトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド (TAAOH) は、それぞれ上記のモル比となるように混合または添加して使用される。

本発明方法で使用する有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類などが挙げられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの炭化水素類やトルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。この中でも、エタノールなどのアルコール類を使用することが好ましい。

また、この有機溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、前記のシリ

カ系被膜形成成分 (TAOS +AS) に対する重量混合比 (有機溶媒/(TAOS+AS)) が 1/1 ~ 3/1、好ましくは 1/1 ~ 2.5/1 の範囲にあることが望ましい。

#### 【0021】

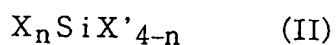
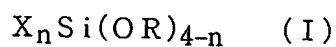
さらに、前記の混合有機溶媒中に滴下されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の水溶液は、蒸留水または超純水中にテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) を 5 ~ 40 重量%、好ましくは 10 ~ 30 重量%の割合で含んでいることが望ましい。しかし、この水溶液に含まれる水は、テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) およびアルコキシシラン (AS) の加水分解反応を生起させるために使用されるので、その加水分解反応に必要な量を含むものでなければならない。なお、この加水分解反応を促進させるための触媒としては、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) がその機能を有しているので、特別にその他の触媒 (たとえば、アンモニア) を外部から添加する必要はない。

前記加水分解の反応条件としては、30 ~ 80℃、好ましくは 35 ~ 60℃の温度で、攪拌しながら 1 ~ 72 時間、好ましくは 10 ~ 48 時間かけて行うことが望ましい。

このようにして得られた液状組成物に含まれるケイ素化合物 (TAOS および AS の加水分解物) の数平均分子量は、ポリスチレン換算で 500 ~ 1000000、好ましくは 1000 ~ 100000 の範囲にあることが望ましい。この数平均分子量が上記の範囲にあれば、優れた経時安定性と良好な塗工性を示す被膜形成用塗布液 (すなわち、前記液状組成物) を調製することができる。

#### 【0022】

さらに、この被膜形成用塗布液には、必要に応じて下記一般式 (I) で示されるアルコキシシランおよび下記一般式 (II) で示されるハロゲン化シランからなる群から選ばれる 1 種以上のケイ素化合物および/またはこれらの加水分解物と、5 ~ 50 nm の粒径を有するシリカ系微粒子との反応物であるポリシロキサン (PS) を含ませることができる。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、Rは水素原子、または炭素数1～8のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、X'はハロゲン原子を表す。また、nは0～3の整数である。)

ここで、シリカ系微粒子は、前記一般式(I)のアルコキシシランの一種以上を有機溶媒に混合して、水およびアンモニアの存在下で加水分解・縮重合させることによって得ることができ、またその表面に前記のアルコキシシランおよび／またはハロゲン化シランの加水分解物を反応させて得られるポリシロキサン (PS) を含む塗布液を用いて基板上にシリカ系被膜を形成した場合、比誘電率が3.0以下と小さく、しかも比較的、疎水性に優れた被膜が得られることが知られている。(その詳細については、特開平9-315812号公報などを参照のこと。)

#### 【0023】

しかし、このポリシロキサン (PS) の含有量は、前記のシリカ系被膜形成成分 (TAOS + AS) に対する重量混合比 (PS / (TAOS + AS)) が  $\text{SiO}_2$  換算基準で  $1/3$  以下、好ましくは  $1/4$  以下であることが望ましい。

ここで、この重量混合比 (PS / (TAOS + AS)) が  $1/3$  を超えると、形成されるシリカ系被膜の膜強度が弱くなり、6.0 GPa以上のヤング弾性率からなる被膜強度を有するものが得られなくなる。さらに、比誘電率が増加して、2.5以下の比誘電率を有するシリカ系被膜を得ることが難しくなる。その理由は、テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) の量が少なくなって、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) によるテンプレート効果が小さくなるためである。

このようにして得られたシリカ系被膜形成成分、すなわち a) テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) およびアルコキシシラン (AS) の加水分解物であるケイ素化合物、または b) テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) およびアルコキシシラン (AS) の加水分解物であるケイ素化合物とポリシロキサン (PS) を含む液状組成物を被膜形成用塗布液として使用する場合には、その塗布液中に該シリカ系被膜形成成分 (ケイ素化合物、またはケイ素化合物およびPS) を、 $\text{SiO}_2$ 換

算基準で2～40重量%、好ましくは5～20重量%の範囲で含んでいることが望ましい。

ここで、この含有量が40重量%を超えると、塗布液の経時安定性が悪くなり、また2重量%未満であると、均一な被膜を形成することが難しくなる。

#### 【0024】

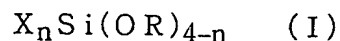
なお、本発明の塗布液Aにおいては、上記の方法で得られた前記シリカ系被膜形成成分を含む液状組成物をそのまま被膜形成用塗布液として使用してもよいが、該液状組成物中に含まれる有機溶媒成分を、ロータリーエバポレーターなどを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) などから選ばれた有機溶媒と溶媒置換する工程に供した後、前記シリカ系被膜形成成分の濃度を上記レベルに調整して使用することが好ましい。この溶媒置換工程では、前記液状組成物中に含まれる有機溶媒および水分、さらにはアルコキシシラン (AS) などの加水分解で副生されるアルコール類などが分離・除去されるが、これより得られる液状組成物には、当該工程に供する前に含まれていた有機溶媒および水分をそれぞれ1～30重量%程度、残存させておくことが望ましい。

これにより、高い膜強度を有し、疎水性に優れた平滑な低誘電率非晶質シリカ系被膜を形成するための塗布液を得ることができる。

#### 【0025】

##### 塗布液B

本発明による第二の低誘電率非晶質シリカ系被膜の形成方法においては、被膜形成用塗布液として、テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) をテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の存在下で加水分解または部分加水分解した後、下記一般式(I)で示されるアルコキシシラン (AS) またはその加水分解物もしくは部分加水分解物と混合し、さらに必要に応じてこれらの一部または全部を加水分解して得られるケイ素化合物を含む液状組成物が使用される。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、Rは水素原子、または炭

素数1～8のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表す。また、 $n$ は0～3の整数である。)

ここで、前記のテトラアルキルオルソシリケート (TAOS)、アルコキシシラン (AS) およびテトラアルキルアンモニウムヒドロオキシド (TAAOH) は、塗布液Aの調製用に例示したものと同一ものを使用することができる。

#### 【0026】

また、前記テトラアルキルアンモニウムヒドロオキシド (TAAOH) は、塗布液Aの場合と同様に、市販のテトラアルキルアンモニウムヒドロオキシドを陽イオン交換樹脂処理工程および陰イオン交換樹脂処理工程に供することにより、その中に含まれるナトリウム (Na)、カリウム (K) などのアルカリ金属元素の化合物および臭素 (Br)、塩素 (Cl) などのハロゲン族元素の化合物からなる不純物を実質的に除去しておく必要がある。すなわち、この中に含まれるナトリウム (Na) やカリウム (K) などのアルカリ金属元素の化合物からなる不純物の含有量をそれぞれ元素基準で50重量ppb以下とし、また臭素 (Br) や塩素 (Cl) などのハロゲン元素の化合物からなる不純物の含有量をそれぞれ元素基準で1重量ppm以下とする必要がある。

この液状組成物 (塗布液B) の調製は、テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) を加水分解または部分加水分解した後、アルコキシシラン (AS) またはその加水分解物もしくは部分加水分解物を混合し、さらに必要に応じてそれらの一部または全部を加水分解させる形で行われる。

ここで、前記アルコキシシラン (AS) をあらかじめ加水分解 (または部分加水分解) した後に混合する場合には、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) の加水分解 (または部分加水分解) の場合と同様に、前記テトラアルキルアンモニウムヒドロオキシド (TAAOH) の存在下で行うことが望まれる。

#### 【0027】

この場合、テトラアルキルアンモニウムヒドロオキシド (TAAOH) は、塗布液Aの場合と同様に、各シリカ系被膜形成成分、すなわちテトラアルキルオルソシリケート (TAOS) およびアルコキシシラン (AS) に対するモル比 (TAAOH/TAOSおよびTAAOH/AS) が、それぞれSiO<sub>2</sub>換算基準で1/10～7/10、好まし

くは  $1/10 \sim 6/10$  の範囲となるように添加することが望ましい。従って、これらを混合した後のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) とシリカ系被膜形成成分 (TAOS+AS) のモル比 (TAAOH/(TAOS+AS)) は、塗布液 A の場合と同様に、 $\text{SiO}_2$  換算基準で  $1/10 \sim 7/10$ 、好ましくは  $1/10 \sim 6/10$  の範囲となる。

また、これらの成分を混合する場合、塗布液 A の場合と同様に、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) と前記アルコキシシラン (AS) のモル比 (TAOS/AS) が、 $\text{SiO}_2$  換算基準で  $6/4 \sim 2/8$ 、好ましくは  $5/5 \sim 3/7$  の範囲となるように混合することが望ましい。

#### 【0028】

次に、前記液状組成物、すなわち本発明で使用する被膜形成用塗布液 (塗布液 B) の調製方法を述べれば、以下のとおりである。

本発明で使用する被膜形成用塗布液 (塗布液 B) は、

(i) テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) を有機溶媒と混合した後、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$  の温度でこれらの成分が十分に混合するまで  $100 \sim 200 \text{ rpm}$  の速度で攪拌し、

(ii) 次に、攪拌下にある該混合溶液中にテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の水溶液を  $5 \sim 20$  分かけて滴下した後、さらに  $10 \sim 30^\circ\text{C}$  の温度で  $30 \sim 90$  分間、 $100 \sim 200 \text{ rpm}$  の速度で攪拌し、

(iii) 次いで、 $30 \sim 80^\circ\text{C}$  の温度に加熱した後、この温度に保ちながら  $0.5 \sim 72$  時間、 $100 \sim 200 \text{ rpm}$  の速度で攪拌して、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) の加水分解物および/または部分加水分解物を含む混合溶液を調製し、

(iv) さらに、上記一般式 (I) で示されるアルコキシシラン (AS) またはこれを有機溶媒と混合したものを、前記 (iii) で得られた混合溶液中に混合した後、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$  の温度でこれらの成分が十分に混合するまで  $100 \sim 200 \text{ rpm}$  の速度で攪拌し、

(v) 次に、攪拌下にある該混合溶液中にテトラアルキルアンモニウムハイドロ

オキサイド (TAAOH) の水溶液を 5～20 分かけて滴下した後、さらに 10～30℃の温度で 30～90 分間、100～200 rpm の速度で攪拌し、

(vi) 次いで、前記 (v) で得られた混合溶液を 30～80℃の温度に加熱した後、この温度に保ちながら 10～30 時間、100～200 rpm の速度で攪拌することにより、

前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および前記アルコキシシラン (AS) の加水分解物であるケイ素化合物を含む液状組成物として調製することができる。この場合、上記に示す滴下方法（すなわち、前記 (i) で調製された TAOS および有機溶媒からなる混合溶液中に前記 (ii) の TAAOH の水溶液を滴下する方法）に代えて、前記 (i) で調製されたテトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および有機溶媒からなる混合溶液を、上記と同様な条件下（温度 10～30℃、攪拌速度 100～200 rpm）で、前記 (ii) のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド (TAAOH) の水溶液中に 30～90 分かけてゆっくりと滴下してもよい。（すなわち、これらの方法は、本発明で使用される被膜形成用塗布液の第二の調製方法である。）

#### 【0029】

さらに、本発明で使用される被膜形成用塗布液（塗布液 B）は、

(i) テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) を有機溶媒と混合した後、10～30℃の温度でこれらの成分が十分に混合するまで 100～200 rpm の速度で攪拌し、

(ii) 次に、攪拌下にある該混合溶液中にテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド (TAAOH) の水溶液を 5～20 分かけて滴下した後、さらに 10～30℃の温度で 30～90 分間、100～200 rpm の速度で攪拌し、

(iii) 次いで、30～80℃の温度に加熱した後、この温度に保ちながら 0.5～72 時間、100～200 rpm の速度で攪拌して、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) の加水分解物および／または部分加水分解物を含む混合溶液を調製し、

(iv) さらに、上記一般式 (I) で示されるアルコキシシラン (AS) を有機溶媒と混合した後、10～30℃の温度でこれらの成分が十分に混合するまで 100

～200rpmの速度で攪拌し、

(v) 次に、攪拌下にある該混合溶液中にテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の水溶液を5～20分かけて滴下した後、さらに10～30℃の温度で30～90分間、100～200rpmの速度で攪拌し、

(vi) 次いで、30～80℃の温度に加熱した後、この温度に保ちながら0.5～72時間、100～200rpmの速度で攪拌して、前記アルコキシシラン (AS) の加水分解物および／または部分加水分解物を含む混合溶液を調製し、

(vii) 次に、前記 (iii) で得られた混合溶液と前記 (vi) で得られた混合溶液を混合した後、10～30℃の温度でこれらの成分が十分に混合するまで100～200rpmの速度で攪拌し、

(viii) さらに、必要に応じ前記 (vii) で得られた溶液を30～80℃の温度に加熱した後、この温度に保ちながら10～30時間、100～200rpmの速度で攪拌することにより、

前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および前記アルコキシシラン (AS) の加水分解物であるケイ素化合物を含む液状組成物として調製することができる。この場合、上記に示す滴下方法（すなわち、前記 (i) で調製されたTAOSおよび有機溶媒からなる混合溶液中に前記 (ii) のTAAOHの水溶液を滴下すると共に、前記 (iv) で調製されたASおよび有機溶媒からなる混合溶液中に前記 (v) のTAAOHの水溶液を滴下する方法）に代えて、前記 (i) で調製されたテトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および有機溶媒からなる混合溶液を、上記と同様な条件下（温度10～30℃、攪拌速度100～200rpm）で前記 (ii) のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の水溶液中に30～90分かけてゆっくりと滴下すると共に、前記 (iv) で調製されたアルコキシシラン (AS) および有機溶媒からなる混合溶液を、上記と同様な条件下（温度10～30℃、攪拌速度100～200rpm）で、前記 (v) のテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の水溶液中に30～90分かけてゆっくりと滴下してもよい。（すなわち、これらの方法は、本発明で使用される被膜形成用塗布液の第三の調製方法である。）

【0030】



ここで、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS)、前記アルコキシシラン (AS) および前記テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) は、それぞれ上記のモル比となるように混合または添加して使用される。

前記の有機溶媒としては、塗布液 A の調製用に例示したものと同一ものを使用することができる。ここで、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および前記アルコキシシラン (AS) と混合するそれぞれの有機溶媒は、その種類 (たとえば、アルコール類) が同じであれば異なっていてよいが、できるだけ同一なものであることが望ましい。

また、この有機溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、塗布液 A の場合と同様に、前記の各シリカ系被膜形成成分 (TAOS および AS) に対する重量混合比 (有機溶媒 / (TAOS + AS)) が  $1/1 \sim 3/1$ 、好ましくは  $1/1 \sim 2.5/1$  の範囲にあることが望ましい。従って、これらを混合した後の有機溶媒とシリカ系被膜形成成分 (TAOS + AS) の重量混合比 (有機溶媒 / (TAOS + AS)) は、塗布液 A の場合と同様に、 $1/1 \sim 3/1$ 、好ましくは  $1/1 \sim 2.5/1$  の範囲となる。

さらに、前記の混合有機溶媒中に滴下されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の水溶液は、塗布液 A の場合と同様に、蒸留水または超純水中にテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) を 5 ~ 40 重量%、好ましくは 10 ~ 30 重量%の割合で含んでいることが望ましい。

#### 【0031】

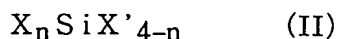
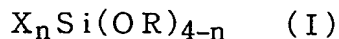
前記加水分解の反応条件としては、塗布液 A の場合と同様に、30 ~ 80℃、好ましくは 35 ~ 60℃の温度で、攪拌しながら 0.5 ~ 72 時間、好ましくは 10 ~ 48 時間かけて行うことが望ましい。この場合、前記の第二調製方法および第三調製方法において、前記テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) またはアルコキシシラン (AS) を単独で加水分解する時間は短くてもよいが、次のステップではこれらが完全に加水分解する程度の時間 (たとえば、10 ~ 30 時間) をかけて行うことが望ましい。

このようにして得られた液状組成物中に含まれるケイ素化合物 (TAOS および AS の加水分解物) の数平均分子量は、塗布液 A の場合と同様に、ポリエチレンオ

キサイド換算で500～1000000、好ましくは1000～100000の範囲にあることが望ましい。

#### 【0032】

さらに、この被膜形成用塗布液には、塗布液Aの場合と同様に、必要に応じて下記一般式(I)で示されるアルコキシシランおよび下記一般式(II)で示されるハロゲン化シランからなる群から選ばれる1種以上のケイ素化合物および／またはこれらの加水分解物と、5～50nmの粒径を有するシリカ系微粒子との反応物であるポリシロキサン(PS)を含ませることができる。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、Rは水素原子、または炭素数1～8のアルキル基、アリール基もしくはビニル基を表し、X'はハロゲン原子を表す。また、nは0～3の整数である。)

しかし、このポリシロキサン(PS)の含有量は、塗布液Aの場合と同様に、前記のシリカ系被膜形成成分(TAOS+AS)に対する重量混合比(PS/(TAOS+AS))が、SiO<sub>2</sub>換算基準で1/3以下、好ましくは1/4以下であることが望ましい。

#### 【0033】

このようにして得られたシリカ系被膜形成成分、すなわちa)テトラアルキルオルソシリケート(TAOS)およびアルコキシシラン(AS)の加水分解物であるケイ素化合物、またはb)テトラアルキルオルソシリケート(TAOS)およびアルコキシシラン(AS)の加水分解物であるケイ素化合物とポリシロキサン(PS)を含む液状組成物を被膜形成用塗布液として使用する場合には、塗布液Aの場合と同様に、その塗布液中に該シリカ系被膜形成成分(ケイ素化合物、またはケイ素化合物およびPS)をSiO<sub>2</sub>換算基準で2～40重量%、好ましくは5～20重量%の範囲で含んでいることが望ましい。

なお、本発明の塗布液Bにおいては、塗布液Aの場合と同様に、上記の方法で得られた前記シリカ系被膜形成成分を含む液状組成物をそのまま被膜形成用塗布液として使用してもよいが、該液状組成物中に含まれる有機溶媒成分を、ロータ

リーエバポレーターなどを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) などから選ばれた有機溶媒と溶媒置換する工程に供した後、前記シリカ系被膜形成成分の濃度を上記レベルに調整して使用することが好ましい。この溶媒置換工程では、前記液状組成物中に含まれる有機溶媒および水分、さらにはアルコキシシラン (AS) などの加水分解で副生されるアルコール類などが分離・除去されるが、これより得られる液状組成物には、当該工程に供する前に含まれていた有機溶媒および水分をそれぞれ 1~30 重量%程度、残存させておくことが望ましい。

これにより、高い膜強度を有し、疎水性に優れた平滑な低誘電率非晶質シリカ系被膜を形成するための塗布液を得ることができる。

#### 【0034】

##### (b)塗布工程

一般に、このような塗布液の塗布方法としては、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、転写法などが採用されているが、本発明においても、このような従来公知の方法を用いて低誘電率非晶質シリカ系被膜を形成することができる。この中でも、半導体基板上などに被膜形成用塗布液を塗布する場合には、スピンコート法が好適で、塗布膜厚の均一性や低発塵性などにおいて優れている。従って、本発明においては、このスピンコート法による塗布法を採用することが望ましいが、大口径の半導体基板上などに塗布する場合には、転写法などを採用してもよい。

#### 【0035】

##### (c)加熱処理工程

このようにして基板上に塗布された被膜は、80~350℃の温度にて加熱処理される。

ここで、この加熱処理を、350℃を超えた温度で行うと、上記の塗布被膜中に含まれる有機溶媒が急激に蒸発して、被膜中に比較的、大口径の細孔や空隙を形成してしまうことになるので、その被膜強度が大幅に低下することがある。従って、この加熱処理は、必要に応じその温度を80~350℃の範囲で段階的に上げて行うことが望ましい。さらに、この加熱処理を80℃未満の温度で行うと、

上記の塗布被膜中に含まれる有機溶媒の殆どが蒸発せずにそのまま被膜中に残ってしまうことが多く、この加熱処理の目的を達成することができないばかりでなく、形成される被膜の膜厚にムラが生じることがある。

また、この加熱処理は、被膜の膜厚などによっても異なるが、1～10分、好ましくは2～5分をかけて行うことが望ましい。

#### 【0036】

さらに、この加熱処理は、不活性ガスとしての窒素ガス雰囲気下または空気雰囲気下で行うことができる。しかし、本発明方法においては、空気雰囲気下で行うことが好ましい。これは、この処理が350℃以下という比較的、低い温度条件下で短時間行われるので、たとえ酸素を比較的多量に含んでいる空気雰囲気下で加熱処理しても半導体基板上に配設された金属配線に対し金属酸化などによるダメージを与えないからである。また微量の酸素が被膜中に取り込まれる可能性が高まるので、後段の焼成処理工程(c)で処理する過程でSi-O-Si結合の架橋の進んだシリカ系被膜が生成され、耐吸湿性（疎水性）と高被膜強度を有する低誘電率非晶質シリカ系被膜を形成し易くなる。

このようにして加熱処理を施すと、上記の塗布被膜中に含まれる有機溶媒が蒸発するとともに、該被膜中に含まれるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド（TAAOH）が分解して脱離し、また一方では固形成分であるシリカ系被膜形成成分の重合が進んで硬化するとともに、加熱の過程で重合体の熔融粘度が低下して被膜のリフロー性が増大し、得られる被膜の平坦性が向上する結果となる。なお、この加熱処理は、前記の塗布工程で得られた基板を枚葉式のホットプレート上に載置して行うことが好ましい。

#### 【0037】

##### (d)焼成処理工程

次いで、前記の加熱処理を施された被膜は、不活性ガスの雰囲気下で、350～450℃の温度にて焼成処理（キュア）される。前記不活性ガスとしては、窒素ガスを用いることが望ましく、さらに必要に応じて、これに酸素ガスまたは空気を加えて、少量の酸素（例えば、500～10000容量ppm程度の酸素）を含む不活性ガスを用いてもよい。（国際出願公開W0 01/48806 公報などに記載

。)

前記焼成温度は、上記の被膜形成用塗布液の調製時に使用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAAOH) の種類と量、あるいは塗布液中に含まれるケイ素化合物 (すなわち、シリカ系被膜形成成分) の性状などによっても異なるが、耐吸湿性 (疎水性) と高被膜強度を有する低誘電率非晶質シリカ系被膜を得るためには、350～450℃の温度範囲から選択することが望まれる。ここで、焼成処理の温度が350℃未満であると、シリカ系被膜形成成分の前駆体の架橋が進みにくいので十分な被膜強度を有する被膜が得られず、またこの焼成処理の温度が450℃を越えると、半導体基板を構成するアルミニウム配線や銅配線などが酸化されたり、あるいは溶融されたりして、当該配線層に致命的な損傷を与えることがある。

また、この焼成処理は、被膜形成用塗布液の種類や被膜の膜厚などによっても異なるが、5～90分、好ましくは10～60分かけて行うことが望ましい。さらに、この焼成処理は、前記加熱工程の場合と同様に、枚葉式のホットプレート上に基板を載せて行うことが好ましい。

このようにして得られるシリカ系被膜の膜厚は、被膜を形成する半導体基板やその目的によっても異なるが、例えば、半導体装置におけるシリコン基板 (シリコンウェハー) 上では通常、100～600 nmであり、また多層配線の配線層間では通常、100～1000 nmである。

#### 【0038】

##### [低誘電率非晶質シリカ系被膜]

本発明による低誘電率非晶質シリカ系被膜は、上記の被膜形成方法より得られる被膜で、2.5以下の比誘電率と6.0 GPa以上のヤング弾性率 (Young's Modulus) からなる被膜強度を有している。また、上記の被膜形成方法によれば、被膜中に含まれる細孔の平均細孔径が3 nm以下で、しかも2 nm以下のミクロポア (Micropores) の細孔含有率が70%以上であるシリカ系被膜を容易に形成することができる。これらの物理的特性は、前記の低い比誘電率と高い膜強度を与える上で重要な要素の一つである。よって、本発明においては、昨今の半導体製造業界からの要望に合致したシリカ系被膜を提供することができる。

さらに、上記の被膜形成方法によれば、被膜の表面粗さ (Rms) が 1 nm 以下である平滑な表面を有するシリカ系被膜を容易に形成することができる。(この表面粗さは、原子間力顕微鏡 AMF で測定された値の二乗平均粗さである。) これにより、基板上に形成された被膜の表面を平坦化するための煩雑な研磨処理などを施す必要性が必ずしもなくなるので、上述したゼオライト被膜のもつ欠点を解消することができる。

#### 【0039】

これに加えて、本発明によるシリカ系被膜は、それ自体が疎水性 (耐吸湿性) に優れた被膜であるので、たとえ飽和水蒸気を含む空気雰囲気下に放置しても、上述したゼオライト被膜のように比誘電率の悪化 (すなわち、比誘電率の増加) を招くことがない。従って、前記ゼオライト被膜で必要とされるシラン処理 (Silylation) などをその被膜の表面に施す必要もない。なお、本発明によるシリカ系被膜は、ゼオライト被膜がもつ MFI 結晶構造などの X 線回折ピークを有しない非晶質のシリカ系被膜である。

また、本発明によるシリカ系被膜は、半導体基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面および/または PN 接合部を設けてなる基板上、あるいは当該基板上に設けられた多層の配線層間などに形成して使用される。この中でも、本発明によるシリカ系被膜は、半導体基板上などに形成される層間絶縁膜の用途として用いることが好適である。

#### 【0040】

##### 【発明の効果】

本発明方法によれば、被膜の表面にシラン処理などを施さなくても、比誘電率が 2.5 以下と小さく、しかも 6.0 GPa 以上のヤング弾性率からなる高い被膜強度と耐吸湿性 (疎水性) を備えた低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成することができる。さらに、本発明方法によれば、被膜の表面に研磨処理などを施さなくとも、その表面粗さ (Rms) が 1 nm 以下である平滑な表面を有する低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成することができる。

また、本発明方法より得られるシリカ系被膜は、上記の性状のほかに、半導体基板などの被膜形成面との密着性、耐アルカリ性などの耐薬品性や耐クラック性

に優れ、さらには耐酸素プラズマ性やエッチング加工性などのプロセス適合性においても優れた特性を備えている。すなわち、本発明によるシリカ系被膜では、本願発明者らが過去に出願した発明などで達成されたものに加えて、比誘電率が 2.5 以下と小さく、しかも 6.0 GPa 以上のヤング弾性率からなる高い膜強度と耐吸湿性（疎水性）を兼ね備えた効果を奏することができる。

#### 【0041】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0042】

##### 【実施例 1】

テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドを 40 重量%含む水溶液 1 kg (TPAOH、ライオン (株) 製) に、陽イオン交換樹脂の粉末 300 g (WK-40、三菱化学 (株) 製) を添加し、室温条件下、100 rpm の速度で 1 時間攪拌した後、添加した陽イオン交換樹脂粉末を濾過して取り除いた。次に、陰イオン交換樹脂の粉末 2100 g (SAT-10、三菱化学 (株) 製) を添加し、室温条件下、100 rpm の速度で 1 時間攪拌した後、添加した陰イオン交換樹脂粉末を濾過して取り除いた。

得られたテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド (TPAOH) の水溶液に超純水を加えて、10 重量%の濃度に調整し、該水溶液中に不純物として含まれるナトリウム (Na) およびカリウム (K) のアルカリ金属元素の化合物、並びに臭素 (Br) および塩素 (Cl) のハロゲン族元素の化合物の量をそれぞれ原子吸光法 (AAS 法、(株) 日立製作所製偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z-5710) およびイオンクロマト法 (DIONEX 製 2020i) で測定した。

さらに、上記のイオン交換処理を行う前の前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液 (市販品) に超純水を加えて、10 重量%の濃度に調整した後、同様にその中に含まれる不純物の含有量を測定した。

#### 【0043】

その結果、イオン交換処理前の水溶液中に含まれていた不純物量が元素基準で

ナトリウム 50 重量 ppm、カリウム 2500 重量 ppm、臭素 2250 重量 ppm および塩素 13 重量 ppm であったのに対し、イオン交換処理後の水溶液中に含む不純物の含有量は、元素基準でナトリウム 10 重量 ppb 以下（検出限界）、カリウム 10 重量 ppb（検出限界）、臭素 1 重量 ppm 以下および塩素 1 重量 ppm 以下であった。すなわち、本発明で求められる許容不純物レベルまで、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（市販品）の高純度化を行うことができた。

次に、テトラエチルオルソシリケート（TEOS、多摩化学工業（株）製）、メチルトリメトキシシラン（MTMS、信越化学工業（株）製）および 99.5 重量%濃度のエタノール（ETOH、和光純薬（株）製）を表 1 に示す割合で混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30 分間攪拌した。これらの混合溶液に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（10 重量%の TPAOH を含む）を表 1 に示す割合で 10 分かけて滴下し、さらに 20℃の温度で 200 rpm の速度で 1 時間攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 rpm の速度で攪拌しながら 20 時間、前記のシリカ系被膜形成成分（TEOS および MTMS）の加水分解を行った。

#### 【0044】

次いで、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノール（有機溶媒）を、ロータリーエバポレーター（柴田科学（株）製 R-114）を用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル（PGP、日本乳化剤（株）製）と溶媒置換する工程に供した後、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）とメチルトリメトキシシラン（MTMS）の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物を SiO<sub>2</sub> 換算基準で 12 重量%含む液状組成物（実施例塗布液①-1～①-8）を得た。なお、これらの液状組成物（被膜形成用塗布液）の調製要件については、表 1 に示すとおりである。

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、従来公知のスピンコート法（東京エレクトロン（株）製 ACT-8）を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板（半導体基板）上に滴下して、2000 rpm の速度で 20 秒間、塗布処



理を行った。

次に、これらの基板を枚葉式のホットプレート上に載置して、窒素雰囲気下、150℃の温度にて3分間、加熱処理を行った。この加熱処理工程では、被膜中に含まれる有機溶媒 (PGP) などが蒸発してくるので、これらを系外に排出した。

さらに、これらの基板を枚葉式のホットプレート上に載せたまま、窒素ガス雰囲気下、400℃の温度にて30分間、焼成処理を行った。次に、これらの基板 (実施例基板①-1~①-8) を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

#### 【0045】

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚 (SOPRA製分光エリプソメーター-ESVG) は、約500nmであった。

次いで、基板上に形成されたシリカ系被膜の (i) 比誘電率 (水銀プローブ法、周波数1MHz、Solid State Measurements 製SSM495)、(ii) 酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化 (TDS法: Thermal Desorption Mass-Spectroscopy、電子科学 (株) 製EMD-1000)、(iii) 被膜強度 (ヤング弾性率Young's Modulus、ナノインデンテーション法、MTS Systems Corp製ナノインデンターXP)、(iv) 表面粗さ (Rms、AFM法)、(v) 細孔分布 (平均細孔径および2nm以下の細孔容積含有率: 窒素吸着法) および (vi) X線回折ピーク (結晶質被膜と非晶質被膜を判定: X線回折法) の測定を行った。(なお、この実施例1で使用された上記の処理装置および測定・分析装置については、以下に示す実施例2~8および比較例1~5でも同じものを使用した。)

その結果を表5に示す。さらに、実施例基板①-2上に形成されたシリカ系被膜をX線回折した結果を図1に示す。

#### 【0046】

##### 【実施例2】

テトラメチルオルソシリケート60.8g (TMOS、多摩化学工業 (株) 製)、メチルトリメトキシシラン127.3g (MTMS、信越化学工業 (株) 製) および99.5重量%濃度のエタノール513.6g (ETOH、和光純薬 (株) 製) を混合し、この混合溶液を20℃の温度に保持し、150rpmの速度で30分間攪

拌した。

この混合溶液に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドの水溶液 298.3 g (10 重量%のTPAOHを含む) を10分かけて滴下し、さらに20℃の温度で150 rpmの速度で1時間、攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて200 rpmの速度で攪拌しながら20時間、前記のシリカ系被膜形成成分 (TMOS およびMTMS) の加水分解を行った。

次に、実施例1の場合と同様に、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノール (有機溶媒) を、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) と溶媒置換する工程に供した後、テトラメチルオルソシリケート (TMOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物をSiO<sub>2</sub>換算基準で12重量%含む液状組成物 (実施例塗布液②) を得た。なお、この液状組成物 (被膜形成用塗布液) の調製要件については、表1に示すとおりである。

#### 【0047】

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、実施例1と同じ条件下で、スピンコート法を用いて8インチサイズのシリコンウェハー基板 (半導体基板) 上に塗布した。

次いで、実施例1と同じ条件下で、この基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板 (実施例基板②) を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約500 nmであった。

次に、実施例1の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布 (平均細孔径および2 nm以下の細孔容積含有率) およびX線回折ピーク (結晶質被膜と非晶質被膜を判定) の測定を行った。

その結果を表5に示す。

#### 【0048】

## 【実施例 3】

テトラエチルオルソシリケート 85.7 g (TEOS、多摩化学工業 (株) 製)、メチルトリエトキシシラン 166.2 g (MTES、信越化学工業 (株) 製) および 99.5 重量%濃度のエタノール 449.8 g (ETOH、和光純薬 (株) 製) を混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30 分間攪拌した。

この混合溶液に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドの水溶液 298.3 g (10 重量%の TPAOH を含む) を 10 分かけて滴下し、さらに 20℃の温度で 150 rpm の速度で 1 時間、攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 rpm の速度で攪拌しながら 20 時間、前記のシリカ系被膜形成成分 (TEOS および MTES) の加水分解を行った。

次に、実施例 1 の場合と同様に、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノール (有機溶媒) を、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) と溶媒置換する工程に供した後、テトラメチルオルソシリケート (TEOS) とメチルトリエトキシシラン (MTES) の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物を  $\text{SiO}_2$  換算基準で 12 重量%含む液状組成物 (実施例塗布液③) を得た。なお、この液状組成物 (被膜形成用塗布液) の調製要件については、表 1 に示すとおりである。

## 【0049】

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、実施例 1 と同じ条件下で、スピンコート法を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板 (半導体基板) 上に塗布した。

次いで、実施例 1 と同じ条件下で、この基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板 (実施例基板③) を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500 nm であった。

次に、実施例 1 の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率

、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布（平均細孔径および2 nm以下の細孔容積含有率）およびX線回折ピーク（結晶質被膜と非晶質被膜を判定）の測定を行った。

その結果を表5に示す。

#### 【0050】

##### 【実施例4】

テトラブチルアンモニウムハイドロオキシドを40重量%含む水溶液1kg（TBAOH、ライオン（株）製）に、陽イオン交換樹脂の粉末300g（WK-40、三菱化学（株）製）を添加し、室温条件下、200rpmの速度で1時間、撹拌した後、添加した陽イオン交換樹脂粉末を濾過して取り除いた。次に、陰イオン交換樹脂の粉末2100g（SAT-10、三菱化学（株）製）を添加し、室温条件下、200rpmの速度で1時間撹拌した後、添加した陰イオン交換樹脂粉末を濾過して取り除いた。

実施例1に示すテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド（TPAOH）の場合と同様に、この水溶液に超純水を加えて10重量%の濃度に調整し、該水溶液中に不純物として含まれるナトリウム（Na）およびカリウム（K）のアルカリ金属元素の化合物、並びに臭素（Br）および塩素（Cl）のハロゲン族元素の化合物の量をそれぞれ原子吸光法（AAS法）およびイオンクロマト法で測定した。

さらに、上記のイオン交換処理を行う前の前記テトラブチルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液（市販品）に超純水を加えて、10重量%の濃度に調整した後、同様にその中に含まれる不純物の含有量を測定した。

#### 【0051】

その結果、イオン交換処理前の水溶液中に含まれていた不純物量が元素基準でナトリウム50重量ppm、カリウム3000重量ppm、臭素2500重量ppmおよび塩素14重量ppmであったのに対し、イオン交換処理後の水溶液中に含む不純物の含有量は、元素基準でナトリウム10重量ppb以下（検出限界）、カリウム10重量ppb（検出限界）、臭素1重量ppm以下および塩素1重量ppm以下であった。

次に、テトラエチルオルソシリケート85.7g（TEOS、多摩化学工業（株）

製)、メチルトリメトキシシラン 127.3 g (MTMS、信越化学工業(株)製) および 99.5 重量%濃度のエタノール 406.4 g (ETOH、和光純薬(株)製) を混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30 分間攪拌した。

これらの混合溶液に、高純度化された前記テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 380.6 g (10 重量%の TBAOH を含む) を 10 分かけて滴下し、さらに 20℃の温度で 150 rpm の速度で 1 時間攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 rpm の速度で攪拌しながら 20 時間、前記のシリカ系被膜形成成分 (TEOS および MTMS) の加水分解を行った。

次に、実施例 1 の場合と同様に、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノール (有機溶媒) を、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) と溶媒置換する工程に供した後、テトラメチルオルソシリケート (TEOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物を  $\text{SiO}_2$  換算基準で 12 重量%含む液状組成物 (実施例塗布液④) を得た。なお、この液状組成物 (被膜形成用塗布液) の調製要件については、表 1 に示すとおりである。

#### 【0052】

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、実施例 1 と同じ条件下で、スピンコート法を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板 (半導体基板) 上に塗布した。

次いで、実施例 1 と同じ条件下で、この基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板 (実施例基板④) を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500 nm であった。

次に、実施例 1 の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布 (平均細孔径および 2 nm 以下の細孔容積含有率) および X 線回折ピーク

(結晶質被膜と非晶質被膜を判定) の測定を行った。

その結果を表5に示す

【0053】

【実施例5】

テトラエチルオルソシリケート 85.7 g (TEOS、多摩化学工業 (株) 製) および 99.5 重量%濃度のエタノール 146.6 g (ETOH、和光純薬 (株) 製) を混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpmの速度で30分間攪拌した。次に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液 89.5 g (10 重量%のTPAOHを含む) を10分かけて滴下し、さらに20℃の温度にて150 rpmの速度で2時間攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて200 rpmの速度で攪拌しながら40時間、テトラエチルオルソシリケートの加水分解を行った。

【0054】

次いで、この混合溶液に、メチルトリメトキシシラン 127.3 g (MTMS、信越化学工業 (株) 製) と 99.5 重量%濃度のエタノール 342.1 g (ETOH、和光純薬 (株) 製) を混合した溶液を混合し、20℃の温度に保持しながら、150 rpmの速度で10分間、攪拌した。次に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液 208.8 g (10 重量%のTPAOHを含む) を10分かけて滴下し、さらに20℃の温度で150 rpmの速度で1時間、攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて200 rpmの速度で攪拌しながら25時間、メチルトリメトキシシランおよびその他の被加水分解成分 (テトラエチルオルソシリケートの部分加水分解物など) の加水分解を行った。

次に、実施例1の場合と同様に、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノールを、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) と溶媒置換する工程に供した後、テトラメチルオルソシリケート (TEOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物をSiO<sub>2</sub>換算基準で12重量%含む液状組成物 (実施例塗布液⑤) を得た。なお、この液状組成物 (被膜形成

用塗布液)の調製要件については、表1に示すとおりである。

#### 【0055】

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、実施例1と同じ条件下で、スピンコート法を用いて8インチサイズのシリコンウェハー基板(半導体基板)上に塗布した。

次いで、実施例1と同じ条件下で、この基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板(実施例基板⑤)を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500 nm であった。

次に、実施例1の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布(平均細孔径および 2 nm 以下の細孔容積含有率)およびX線回折ピーク(結晶質被膜或いは非晶質被膜を判定)の測定を行った。

その結果を表5に示す。

#### 【0056】

##### 【実施例6】

テトラエチルオルソシリケート 85.7 g (TEOS、多摩化学工業(株)製)および 99.5 重量%濃度のエタノール 146.6 g (ETOH、和光純薬(株)製)を混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30 分間攪拌した。

次に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液 89.5 g (10 重量%のTPAOHを含む)を 10 分かけて滴下し、さらに 20℃の温度にて 150 rpm の速度で 5 時間攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 rpm の速度で攪拌しながら 40 時間、テトラエチルオルソシリケートの部分加水分解を行った。

さらに、メチルトリメトキシシラン 127.3 g (MTMS、信越化学工業(株)製)と 99.5 重量%濃度のエタノール 342.1 g (ETOH、和光純薬(株)製)を混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30

分間攪拌した。次に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液 208.8 g (10 重量%のTPAOHを含む) を 10 分かけて滴下し、さらに 20℃の温度で 150 r p m の速度で 2 時間攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 r p m の速度で攪拌しながら 5 時間、メチルトリメトキシシラン (MTMS) の部分加水分解を行った。

次いで、これらの混合溶液を混合し、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 r p m の速度で攪拌しながら 20 時間、前記のシリカ系被膜形成成分 (TEOS および MTMS の部分加水分解物) の加水分解を行った。

#### 【0057】

次に、実施例 1 の場合と同様に、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノールを、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) と溶媒置換する工程に供した後、テトラメチルオルソシリケート (TEOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物を  $\text{SiO}_2$  換算基準で 12 重量%含む液状組成物 (実施例塗布液⑥) を得た。なお、この液状組成物 (被膜形成用塗布液) の調製要件については、表 1 に示すとおりである。

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 m l を、実施例 1 と同じ条件下で、スピンコート法を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板 (半導体基板) 上に塗布した。

次いで、実施例 1 と同じ条件下で、この基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板 (実施例基板⑥) を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500 n m であった。

次に、実施例 1 の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布 (平均細孔径および 2 n m 以下の細孔容積含有率) および X 線回折ピーク (結晶質被膜と非晶質被膜を判定) の測定を行った。

その結果を表 5 に示す。



## 【0058】

## 【実施例 7】

テトラエチルオルソシリケート 77.1 g (TEOS、多摩化学工業 (株) 製)、メチルトリメトキシシラン 114.5 g (MTMS、信越化学工業 (株) 製)、ポリシロキサン 80.0 g (PS、SiO<sub>2</sub>換算で 10 重量%濃度品、特開平 9-315812 号公報記載の方法で調製) および 99.5 重量%濃度のエタノール 430.1 g (ETOH、和光純薬 (株) 製) を混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30 分間撹拌した。

この混合溶液に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドの水溶液 298.3 g (10 重量%の TPAOH を含む) を 10 分かけて滴下し、さらに 20℃の温度で 150 rpm の速度で 1 時間撹拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 rpm の速度で撹拌しながら 20 時間、前記のシリカ系被膜形成成分 (TEOS および MTMS) の加水分解を行った。

次に、実施例 1 の場合と同様に、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノールを、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) と溶媒置換する工程に供した後、テトラメチルオルソシリケート (TEOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物を SiO<sub>2</sub>換算基準で 12 重量%含む液状組成物 (実施例塗布液⑦) を得た。なお、この液状組成物 (被膜形成用塗布液) の調製要件については、表 1 に示すとおりである。

## 【0059】

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、実施例 1 と同じ条件下で、スピンコート法を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板 (半導体基板) 上に塗布した。

次いで、実施例 1 と同じ条件下で、この基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板 (実施例基板⑦) を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500

nmであった。

次に、実施例1の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布（平均細孔径および2 nm以下の細孔容積含有率）およびX線回折ピーク（結晶質被膜と非晶質被膜を判定）の測定を行った。

その結果を表5に示す。

#### 【0060】

##### 【実施例8】

実施例1で調製された被膜形成用塗布液（実施例塗布液①-2）5 mlを、実施例1と同じ条件下で、スピンコート法を用いて8インチサイズのシリコンウェハー基板（半導体基板）上に塗布した。

次に、これらの基板を枚葉式のホットプレート上に載置して、空気雰囲気下、表2に示す温度条件下にて3分間、加熱処理を施した。この加熱処理工程では、被膜中に含まれる有機溶媒（PGP）などが蒸発してくるので、これらを系外に排出した。

#### 【0061】

さらに、これらの基板を枚葉式のホットプレート上に載せたまま、その処理環境を空気雰囲気下から窒素ガス雰囲気下に変更して、表2に示す温度条件下にて30分間、焼成処理を施した。次に、これらの基板（実施例基板⑧-1～⑧-6）を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約500 nmであった。

次いで、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、およびその他事項（被膜の外観または半導体基板上への損傷の有無）の測定を行った。

その結果を表6に示す。

#### 【0062】

##### 【比較例1】

テトラエチルオルソシリケート（TEOS、多摩化学工業（株）製）、メチルトリ

メトキシシラン (MTMS、信越化学工業 (株) 製) および 99.5 重量%濃度のエタノール (ETOH、和光純薬 (株) 製) を表 3 に示す割合で混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30 分間撹拌した。

これらの混合溶液に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液 (10 重量%の TPAOH を含む) を表 1 に示す割合で 10 分かけて滴下し、さらに 20℃の温度で 250 rpm の速度で 1 時間撹拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 250 rpm の速度で撹拌しながら 20 時間、前記のシリカ系被膜形成成分 (TEOS および MTMS) の加水分解を行った。

次に、実施例 1 の場合と同様に、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノール (有機溶媒) を、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) と溶媒置換する工程に供した後、テトラメチルオルソシリケート (TEOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度に調整して、この化合物を SiO<sub>2</sub> 換算基準で 12 重量%含む液状組成物 (比較例塗布液①-1~①-4) を得た。なお、この液状組成物 (被膜形成用塗布液) の調製要件については、表 3 に示すとおりである。

#### 【0063】

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、実施例 1 と同じ条件下で、スピンコート法を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板 (半導体基板) 上に塗布した。

次いで、実施例 1 と同じ条件下で、これらの基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、これらの基板 (比較例基板①-1~①-4) を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500 nm であった。

次に、実施例 1 の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率 (水分吸着があるときは、空气中に 1 日放置後の比誘電率も測定)、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布 (平

均細孔径および2 nm以下の細孔容積含有率) およびX線回折ピーク(結晶質被膜と非晶質被膜を判定)の測定を行った。

その結果を表5に示す。

#### 【0064】

##### 【比較例2】

テトラエチルオルソシリケート85.7 g (TEOS、多摩化学工業(株)製)、メチルトリメトキシシラン127.3 g (MTMS、信越化学工業(株)製)および99.5重量%濃度のエタノール488.7 g (ETOH、和光純薬(株)製)を混合し、この混合溶液を20℃の温度に保持し、150 rpmの速度で30分間攪拌した。

これらの混合溶液に、高純度化されていない不純物含有のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液298.3 g (10重量%のTPAOHを含む)を10分かけて滴下し、さらに20℃の温度で150 rpmの速度で1時間攪拌した。その後、50℃の温度に加熱し、この温度条件下にて200 rpmの速度で攪拌しながら20時間、前記のシリカ系被膜形成成分 (TEOS およびMTMS)の加水分解を行った。

次に、実施例1の場合と同様に、シリカ系被膜形成成分の加水分解物を含む混合溶液中のエタノール(有機溶媒)を、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) と溶媒置換する工程に供した後、テトラメチルオルソシリケート (TEOS) とメチルトリメトキシシラン (MTMS) の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物をSiO<sub>2</sub>換算基準で12重量%含む液状組成物(比較例塗布液②)を得た。なお、この液状組成物(被膜形成用塗布液)の調製要件については、表3に示すとおりである。

#### 【0065】

このようにして得られた被膜形成用塗布液5 mlを、実施例1と同じ条件下で、スピンコート法を用いて8インチサイズのシリコンウェハー基板(半導体基板)上に塗布した。

次いで、実施例1と同じ条件下で、この基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板(比較例基板②)を室温近くの温度まで冷却した

後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500 nm であった。

次に、実施例 1 の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率（水分吸着があるときは、空気中に 1 日放置後の比誘電率も測定）、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布（平均細孔径および 2 nm 以下の細孔容積含有率）および X 線回折ピーク（結晶質被膜と非晶質被膜を判定）の測定を行った。

その結果を表 5 に示す。

【0066】

【比較例 3】

上記の公知例（非特許文献 1、特許文献 6 など）に記載されたものと同様な方法を用いて、テトラエチルオルソシリケート 285.7 g（TEOS、多摩化学工業（株）製）および 99.5 重量%濃度のエタノール 574.3 g（ETOH、和光純薬（株）製）を混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30 分間攪拌した。

この混合溶液に、高純度化されていない不純物含有のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液 140.0 g（21.3 重量%の TPAOH を含む）を 2 時間かけて滴下し、さらに 20℃の温度にて 150 rpm の速度で 3 日間攪拌した。その後、80℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 rpm の速度で攪拌しながら 3 日間、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）の加水分解を行った。

次に、白濁した混合溶液が得られたので、これを 2000 rpm の速度で 20 分間、遠心分離器にかけて、粗大粒子を除去した。

次いで、実施例 1 の場合と同様に、この混合溶液に含まれるエタノール（有機溶媒）を、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル（PGP）と溶媒置換する工程に供すると共に、テトラメチルオルソシリケート（TEOS）の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物を SiO<sub>2</sub>換算基準で 12 重量%含む液状組成物（比較例塗布液③）を得た。な

お、この液状組成物（被膜形成用塗布液）の調製要件については、表3に示すとおりである。

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、実施例 1 と同じ条件下で、スピンコート法を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板（半導体基板）上に塗布した。

次いで、実施例 1 と同じ条件下で、この基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板（比較例基板③）を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

#### 【0067】

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500 nm であった。

次に、実施例 1 の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率（水分吸着があるときは、空気中に 1 日放置後の比誘電率も測定）、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、表面粗さ、細孔分布（平均細孔径および 2 nm 以下の細孔容積含有率）および X 線回折ピーク（結晶質被膜と非晶質被膜を判定）の測定を行った。

その結果を表 5 に示す。さらに、この基板上に形成されたシリカ系被膜を X 線回折した結果を図 2 に示す。

#### 【0068】

##### 【比較例 4】

比較例 3 の場合と同様に、テトラエチルオルソシリケート 285.7 g（TEOS、多摩化学工業（株）製）および 99.5 重量%濃度のエタノール 574.3 g（ETOH、和光純薬（株）製）を混合し、この混合溶液を 20℃の温度に保持し、150 rpm の速度で 30 分間、攪拌した。

この混合溶液に、高純度化された前記テトラプロピルアンモニウムハイドロキシサイドの水溶液 140.0 g（21.3 重量%の TPAOH を含む）を 2 時間かけて滴下し、さらに 20℃の温度にて 150 rpm の速度で 3 日間攪拌した。その後、80℃の温度に加熱し、この温度条件下にて 200 rpm の速度で攪拌しながら 3 日間、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）の加水分解を行った。しか

し、比較例 3 の場合とは異なり、白濁物は得られなかった。

次いで、実施例 1 の場合と同様に、この混合溶液に含まれるエタノール（有機溶媒）を、ロータリーエバポレーターを用いてプロピレングリコールモノプロピルエーテル（PGP）と溶媒置換する工程に供すると共に、テトラメチルオルソシリケート（TEOS）の加水分解物からなるケイ素化合物の濃度を調整して、この化合物を $\text{SiO}_2$ 換算基準で 12 重量%含む液状組成物（比較例塗布液④）を得た。なお、この液状組成物（被膜形成用塗布液）の調製要件については、表 3 に示すとおりである。

#### 【0069】

このようにして得られた被膜形成用塗布液 5 ml を、実施例 1 と同じ条件下で、スピンコート法を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板（半導体基板）上に塗布した。

次いで、実施例 1 と同じ条件下で、これらの基板を加熱処理工程および焼成処理工程に供した。さらに、この基板（比較例基板④）を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約 500 nm であった。

次に、実施例 1 の場合と同様に、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率（水分吸着があるときは、空気中に 1 日放置後の比誘電率も測定）、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度、細孔分布（平均細孔径および 2 nm 以下の細孔容積含有率）および X 線回折ピーク（結晶質被膜と非晶質被膜を判定）の測定を行った。

その結果を表 5 に示す。

#### 【0070】

##### 【比較例 5】

実施例 1 で調製された被膜形成用塗布液（実施例塗布液②） 5 ml を、実施例 1 と同じ条件下で、スピンコート法を用いて 8 インチサイズのシリコンウェハー基板（半導体基板）上に塗布した。

次に、これらの基板を枚葉式のホットプレート上に載置して、空気雰囲気下、

表4に示す温度条件下にて3分間、加熱処理を施した。この加熱処理工程では、被膜中に含まれる有機溶媒（PGP）などが蒸発してくるので、これらを系外に排出した。

さらに、これらの基板を枚葉式のホットプレート上に載せたまま、その処理環境を空気雰囲気下から窒素ガス雰囲気下に変更して、表4に示す温度条件下にて30分間、焼成処理を施した。次に、これらの基板（比較例基板⑤-1～⑤-6）を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

このようにして得られた基板上に形成されたシリカ系被膜の膜厚は、約500nmであった。

次いで、基板上に形成されたシリカ系被膜の比誘電率、酸素プラズマ照射前後における被膜の水分吸着量変化、被膜強度およびその他事項（被膜の外観または半導体基板上への損傷の有無）の測定を行った。

その結果を表6に示す。

#### 【0071】

表5に示す測定結果からも明らかなように、本発明方法による被膜形成用塗布液を用いて基板上に被膜を形成すると、2.5以下の比誘電率と6.0GPa以上のヤング弾性率からなる被膜強度を有する低誘電率非晶質シリカ系被膜を形成できることが分かった。

また、このシリカ系被膜は、それ自体が優れた疎水性（耐吸湿性）を有しているので、前記の公知例（非特許文献1、特許文献6など）で推奨されるシラン処理などの表面処理を施さなくても、長期にわたり疎水性を保つことができ、結果として比誘電率の低下を招くこともない。これに加えて、非晶質であるこのシリカ系被膜は、ゼオライト被膜などの結晶質被膜に比べて、疎水性に優れているばかりでなく、その表面が1nm以下と極めて平滑であることが判明した。また、このシリカ系被膜中に含まれる平均細孔径は3nm以下で、しかも2nm以下のマイクロポアの細孔容積含有率は70%以上であった。

#### 【0072】

さらに、本発明による被膜形成用塗布液を調製する際には、その調製工程で用されるテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド（TAAOH）中に含まれ



るナトリウム (Na)、カリウム (K) などのアルカリ金属元素の化合物および臭素 (Br)、塩素 (Cl) などのハロゲン族元素の化合物からなる不純物をあらかじめ上記のレベルまで除去しておく必要があることが分かった。

また、この被膜形成用塗布液の調製に際しては、その調製工程で使用される TEOS などのテトラアルキルオルソシリケート (TAOS) と MTMS などのアルコキシシラン (AS) のモル比 (TAOS/AS) を  $\text{SiO}_2$  換算基準で  $6/4 \sim 2/8$  の範囲とし、しかもテトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド (TAAOH) とシリカ系被膜形成成分 (TAOS+AS) のモル比 (TAAOH/(TAOS+AS)) を  $\text{SiO}_2$  換算基準で  $1/10 \sim 7/10$  の範囲に保たないと、必ずしも所望するシリカ系被膜が得られないことが分かった。さらに、ポリシロキサン (PS) を上記の混合割合で含んでいても、被膜の比誘電率や被膜強度に悪影響を及ぼさないことが判明した。

#### 【0073】

これに対し、比較例に示す被膜形成用塗布液を用いて基板上に被膜を形成すると、上記に示す性能の一部は得られるものの、その全ての性能または効果を発揮できないことが判明した。すなわち、昨今の半導体製造業界からの要望に合致するものであるとは言えないものである。

比較例基板③および④ (MTMS などのアルコキシシラン (AS) を含ませないで調製された被膜形成用塗布液を使用) では、 $6.0 \text{ GPa}$  以上のヤング弾性率を有する被膜は得られるものの、その表面がかなり粗く、しかも該基板を空气中に 1 日放置すると、比誘電率が  $2.3$  から  $3.0$  まで急激に増加することが判明した。よって、これらの基板を使用するためには、上述したように、被膜表面の研磨処理とシラン処理 (Silylation) が必要であると言えよう。また、比較例基板② (高純度化されていない不純物含有のテトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド (TPAOH) を用いて調製された被膜形成用塗布液を使用) では、所望の比誘電率と被膜強度を有するシリカ系被膜は得られるものの、その被膜の一部が結晶質化しており、 $1 \text{ nm}$  を超える表面粗さ (Rms) が観測された。

さらに、比較例基板①-1 および①-3 では、所望の被膜強度が得られず、また比較例基板①-2 および①-4 では、所望の比誘電率が得られないことが分かった。これに加えて、比較例基板①-2 では、水分の吸着量増加が見られ、この基板を空気

中に1日放置すると、比誘電率が悪化する傾向を示した。

【0074】

次に、表6に示す測定結果からも明らかなように、本発明方法における加熱処理工程および焼成処理工程の方法を用いて基板上に被膜を形成すると、比誘電率が2.5以下と小さく、しかも6.0 GPa以上のヤング弾性率からなる高い被膜強度を有する低誘電率非晶質シリカ系被膜が得られるばかりでなく、基板の被膜形成面との密着性、耐アルカリ性などの耐薬品性や耐クラック性に優れ、さらには耐酸素プラズマ性やエッチング加工性などのプロセス適合性においても優れた特性を有するシリカ系被膜を得ることができる。

さらに、前記の加熱工程および焼成工程を本発明で特定する操作条件下で行えば、形成される被膜の膜厚にムラを生じさせることもなく、また半導体基板のアルミニウム配線や銅配線にダメージを与えることもない。

【0075】

これに対し、比較例に示す加熱処理工程および焼成処理工程の方法を用いて基板上に被膜を形成すると、上記に示す性能の一部は得られるものの、その全ての性能または効果を発揮できないことが判明した。

特に、加熱処理を80℃未満の温度または350℃を超えた温度で行うと、被膜の膜厚にムラが生じることが分かった。また、焼成処理を350℃未満の温度で行うと、被膜の水分吸着量が増大し、またこの処理を450℃を超えた温度で行うと、半導体基板に損傷を与え易いことが分かった。

上記からも明らかなように、本発明方法は、高い膜強度を有し、疎水性に優れた平滑な低誘電率非晶質シリカ系被膜を基板上に形成するための最も好適な方法であると言える。

【0076】

【表 1】

表1 塗布液の実施例

実施 例 No.	TEOS 又 は TMOS の混合量 (g)	MTMS 又 は MTES の混合量 (g)	ETOH の混合 量(g)	TPAOH 又 は TBAOH 溶液の添 加量 (g)	TAOS / AS のモル比 (SiO <sub>2</sub> 換算 基準)	TAAOH/(TA OS+AS)のモ ル比 (SiO <sub>2</sub> 換算基準)
①-1	57.1	145.5	499.1	298.3	2 / 8	1.1 / 10
①-2	85.7	127.3	488.7	298.3	3 / 7	1.1 / 10
①-3	85.7	127.3	488.7	1084.7	3 / 7	4 / 10
①-4	53.6	79.5	273.7	593.2	3 / 7	7 / 10
①-5	142.9	90.9	467.9	298.3	5 / 5	1.1 / 10
①-6	142.9	90.9	467.9	1084.7	5 / 5	4 / 10
①-7	89.3	56.8	260.7	593.2	5 / 5	7 / 10
①-8	171.4	72.7	457.6	298.3	6 / 4	1.1 / 10
②	60.8 (TMOS)	127.3	513.6	298.3	3 / 7	1.1 / 10
③	85.7	166.2 (MTES)	449.8	298.3	3 / 7	1.1 / 10
④	85.7	127.3	406.4	380.6 (TBAOH)	3 / 7	1.1 / 10
⑤	85.7	127.3	488.7 (総量)	298.3 (総量)	3 / 7	1.1 / 10
⑥	85.7	127.3	488.7 (総量)	298.3 (総量)	3 / 7	1.1 / 10
⑦	77.1	114.5	430.1	298.3	3 / 7	1.1 / 10 (PSを10重 量%含む)

【0077】

【表 2】

表2 加熱処理及び焼成処理の実施例

実施例 No.	加熱処理工程			焼成処理工程		
	処理温度 (°C)	処理雰囲気	処理時間 (分)	処理温度 (°C)	処理雰囲気	処理時間 (分)
⑧-1	100	空気	3	380	窒素ガス	30
⑧-2	150	空気	3	380	窒素ガス	30
⑧-3	150	空気	3	400	窒素ガス	30
⑧-4	150	空気	3	450	窒素ガス	30
⑧-5	250	空気	3	400	窒素ガス	30
⑧-6	300	空気	3	400	窒素ガス	30

【0078】

【表 3】

表3 塗布液の比較例

比較例 No.	TEOS の混合 量 (g)	MTMS の混合 量 (g)	ETOH の混合 量 (g)	TPAOH 水溶 液の添加量 (g)	TAOS/MTM S のモル比 (SiO <sub>2</sub> 換算基 準)	TAAOH / (TAOS+AS)の モル比 (SiO <sub>2</sub> 換算基準)
①-1	28.6	163.6	509.5	298.3	1 / 9	1.1 / 10
①-2	200.0	54.5	447.2	298.3	7 / 3	1.1 / 10
①-3	85.7	127.3	597.2	189.8	3 / 7	0.7 / 10
①-4	53.6	79.5	189.0	677.9	3 / 7	8 / 10
②	85.7	127.3	488.7	298.3 (不純物含有)	3 / 7	1.1 / 10
③	285.7	0	574.3	140.0 (不純物含有)	10 / 0	1.1 / 10
④	285.7	0	574.3	140.0	10 / 0	1.1 / 10

【0079】

【表 4】

表 4 加熱処理及び焼成処理の比較例

比較 例 No.	加熱処理工程			焼成処理工程		
	処理温度 (°C)	処理雰囲気	処理時間 (分)	処理温度 (°C)	処理雰囲気	処理時間 (分)
⑤-1	70	空気	3	400	窒素ガス	30
⑤-2	360	空気	3	400	窒素ガス	30
⑤-3	150	空気	3	340	窒素ガス	30
⑤-4	150	空気	3	460	窒素ガス	30
⑤-5	250	空気	3	340	窒素ガス	30
⑤-6	250	空気	3	460	窒素ガス	30

【0080】

【表 5】

表5 被膜の測定結果A

実施例 No.	比較 例 No.	被膜の 比誘電 率 (括 弧内は1 日放置 後)	酸素プラズ マ照射後の 被膜の水分 吸着量変化	被膜 強度 (ヤン グ弾 性率) (Gpa)	被膜の 表面粗 さ (Rms) (nm)	被膜中の 平均細孔 径 (nm) 及び 2nm 以下の細 孔容積含 有率 (%)	X線回析ピー クの有無 (結 晶質或いは 非晶質)
①-1		2.2	変化なし	6	0.7	2.7 / 72	非晶質
①-2		2.3	変化なし	9	0.6	2.5 / 75	非晶質
①-3		2.3	変化なし	9	0.5	2.4 / 75	非晶質
①-4		2.3	変化なし	8	0.6	2.3 / 76	非晶質
①-5		2.4	変化なし	9	0.6	2.1 / 76	非晶質
①-6		2.4	変化なし	9	0.6	2.1 / 75	非晶質
①-7		2.4	変化なし	8	0.6	2.6 / 78	非晶質
①-8		2.4	変化なし	10	0.7	2.2 / 77	非晶質
②		2.3	変化なし	10	0.6	2.3 / 77	非晶質
③		2.3	変化なし	9	0.7	2.4 / 76	非晶質
④		2.3	変化なし	8	0.6	2.4 / 77	非晶質
⑤		2.4	変化なし	6	0.6	2.3 / 75	非晶質
⑥		2.4	変化なし	6	0.6	2.3 / 76	非晶質
⑦		2.4	変化なし	7	0.6	2.4 / 75	非晶質
	①-1	2.9	変化なし	2	2.5	2.8 / 71	非晶質
	①-2	2.6 (3.0)	吸着量増加	10	0.7	2.2 / 78	非晶質
	①-3	2.4	変化なし	5	0.6	2.3 / 73	非晶質
	①-4	2.6	変化なし	7	0.6	2.5 / 71	非晶質
	②	2.3	変化なし	12	2.7	2.4 / 75	一部結晶質
	③	2.3 (3.0)	吸着量増加	11	4.1	2.2 / 74	結晶質
	④	2.3 (3.0)	吸着量増加	9	3.1	2.4 / 72	非晶質

【0081】

【表 6】

表 6 被膜の測定結果B

実施例 No.	比較例 No.	被膜の 比誘電率	酸素プラズマ照射後の被膜の水分吸着量変化	被膜強度 (ヤング弾性率) (Gpa)	被膜の外観又は半導体基板への損傷の有無
⑧-1		2.3	変化なし	5	異常なし
⑧-2		2.3	変化なし	5	異常なし
⑧-3		2.2	変化なし	6	異常なし
⑧-4		2.1	変化なし	8	異常なし
⑧-5		2.2	変化なし	6	異常なし
⑧-6		2.2	変化なし	6	異常なし
	⑤-1	2.3	変化なし	7	膜厚にムラあり
	⑤-2	2.3	変化なし	10	膜厚にムラあり
	⑤-3	2.5 (3.0)	吸着量増加	6	異常なし
	⑤-4	2.7 (3.0)	吸着量増加	11	基板に損傷あり
	⑤-5	2.5 (3.0)	吸着量増加	6	異常なし
	⑤-6	2.7 (3.0)	吸着量増加	11	基板に損傷あり

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

実施例基板①-2上に形成されたシリカ系被膜（非晶質被膜）を X 線回折した結果を示す。

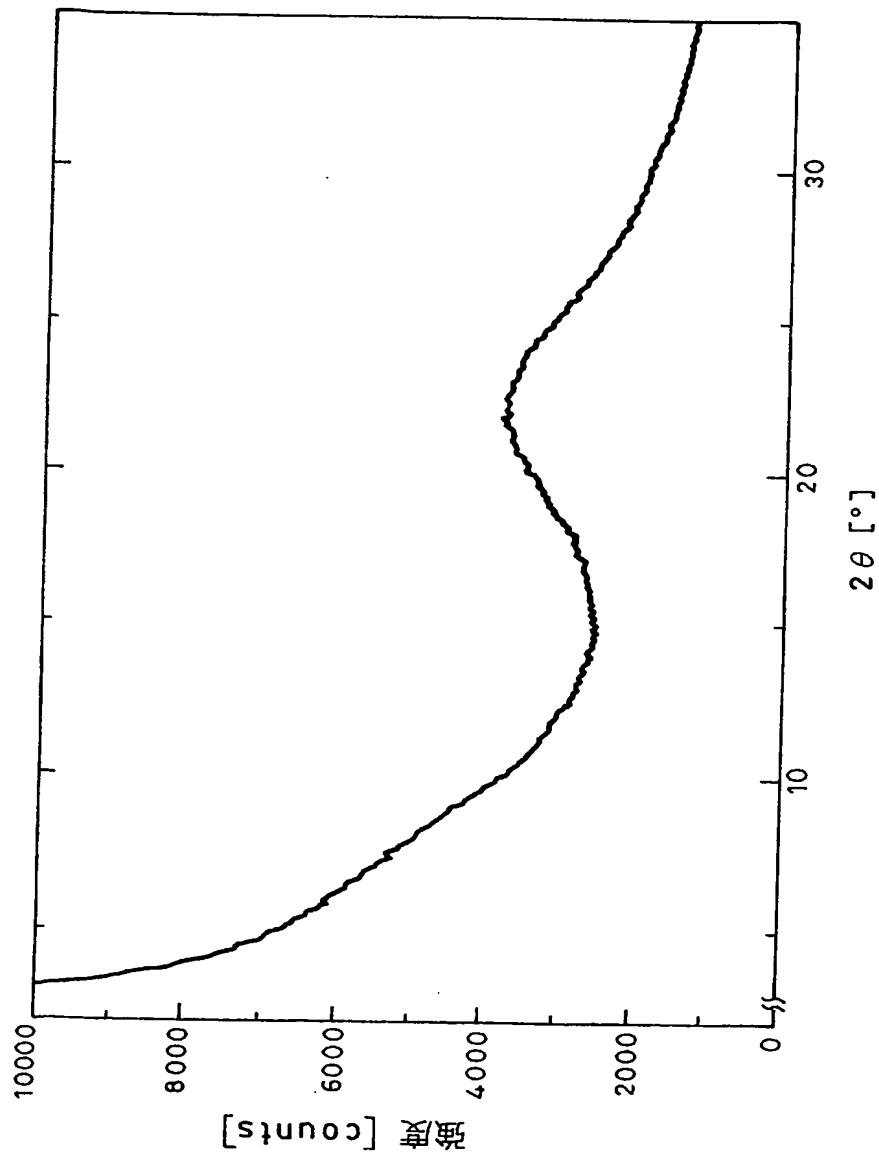
## 【図 2】

比較例基板③上に形成されたシリカ系被膜（結晶質被膜）を X 線回折した結果を示す。なお、図 2 における X 線回折ピーク（ $2\theta \sim 8^\circ$ 、 $9^\circ$ 、 $23^\circ$  の位置にあるピーク）は、MFI 結晶構造を有する被膜（すなわち、ZSM-5 型のゼオライト被膜）であることを示している。

【書類名】

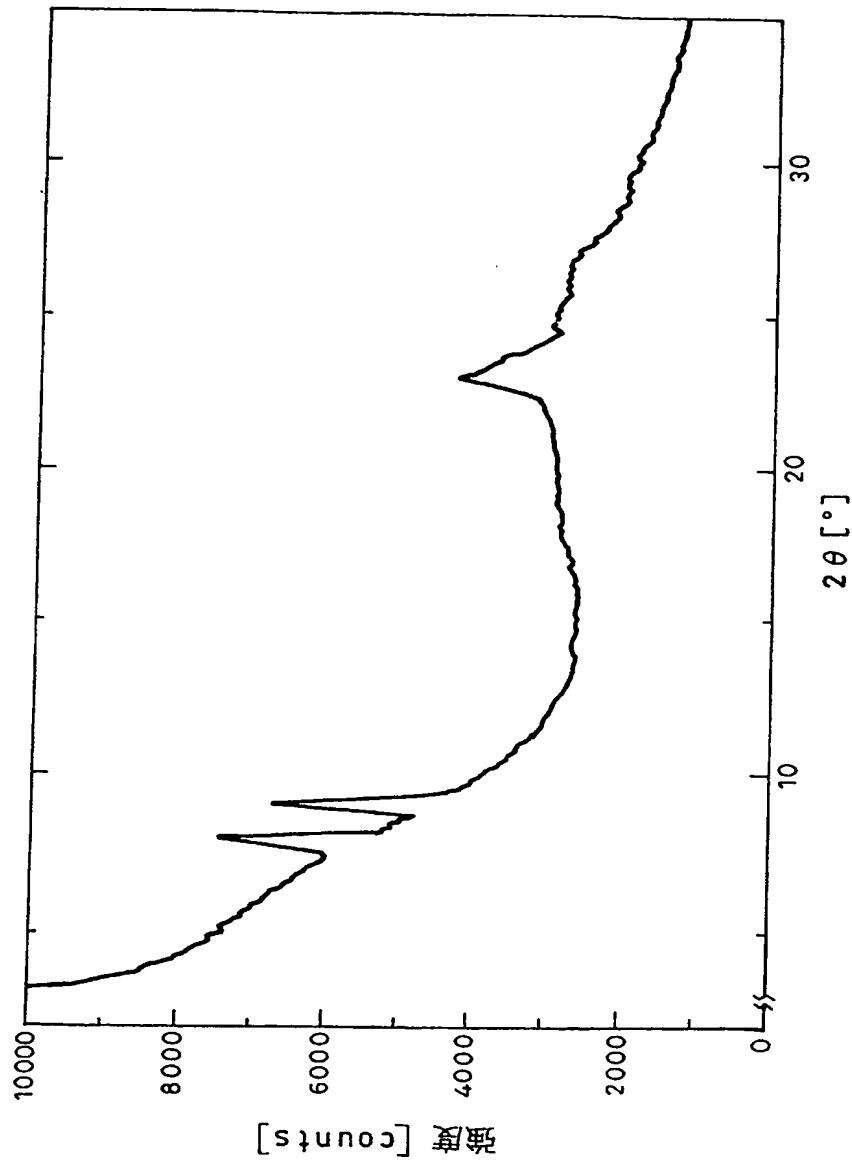
図面

【図 1】





【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 この低誘電率非晶質シリカ系被膜は、比誘電率が2.5以下と小さく、ヤング弾性率が6.0 GPa以上、しかも疎水性に優れる。

【解決手段】 (a)テトラアルキルオルソシリケート (TAOS) および特定のアルコキシシラン (AS) をテトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド (TAOH) の存在下で加水分解して得られるケイ素化合物を含む液状組成物を調製する工程と、(b)該液状組成物を基板上に塗布する工程と、(c)該基板を80～350℃の温度で加熱処理する工程と、(d)該基板を350～450℃の温度で焼成処理する工程とを含む。

【選択図】 なし

特願 2002-318418

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-318418
受付番号	50201652628
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年11月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月31日

次頁無

出証特 2003-3098393

特願 2002-318418

出願人履歴情報

識別番号

[000190024]

1. 変更年月日 1990年 8月10日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番2号  
氏 名 触媒化成工業株式会社
2. 変更年月日 1997年 8月26日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地  
氏 名 触媒化成工業株式会社

特願2002-318418

出願人履歴情報

識別番号

[000005223]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住所  
氏名

1996年 3月26日

住所変更

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号  
富士通株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**